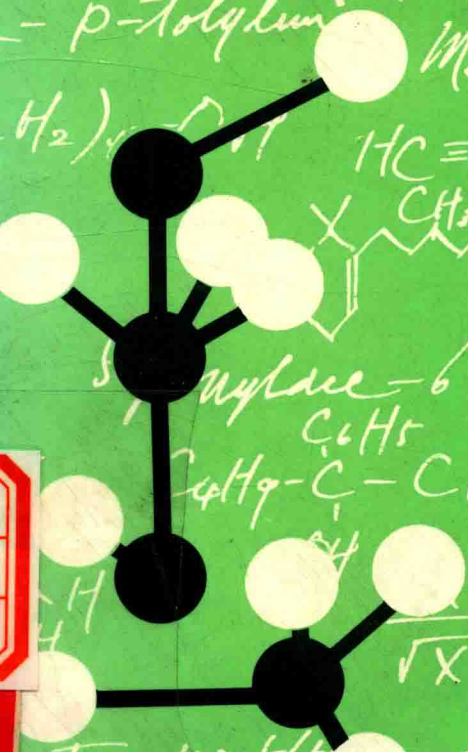


有機光譜分析

APPLICATIONS OF ABSORPTION SPECTROSCOPY
OF ORGANIC COMPOUNDS

John R. Dyer 原著 陳錫疇 譯述



銀禾文化事業公司印行

大學用書精譯

有機光譜分析

APPLICATIONS OF ABSORPTION SPECTROSCOPY
OF ORGANIC COMPOUNDS

江苏工业学院图书馆
藏书章

銀禾文化事業公司印行

大學用書精譯 有機光譜分析

譯 者：陳錫嘯

出版者：銀禾文化事業有限公司

發行人：陳俊安

地 址：台北市光復南路415巷252號1樓

電 話：7542968・7542969

郵 撥：0736622-3

定 價：新台幣120元

新聞局登記證局版台業字第3292號

1989年3月四版

■版權所有・不准翻印■

作者序

化學家欲在有機化學的研究獲得成果，必須支配一切可資利用的儀器，並精通於解釋所獲得的各種數據。這是一件不簡單的事。

有機化學家追求某一物質的知識時，現在慣用紫外、紅外、及核磁共振光譜學。這些方法是屬於比較重要的研究技術。這本小冊子的目的在對使用這種極有價值的光譜法做一個介紹。因限於篇幅，對光譜分析法的儀器操作及理論的精確開展，無法詳細的加以研討。

完全理解儀器裡複雜的電子裝置及各種現象之理論基礎，對解釋光譜並不是必要的。已有許多佳著對此種分析法的儀器有詳細的闡述。至於光譜法的理論，本書僅敘述一些必要的知識，以便正確的解釋所獲得的結果。

本書收納一些有用的光譜資料於各圖表中。對光譜的解釋特別加以強調。多數情況下，不必索求於更詳細的書籍，有機化學家應能够依此集數據解釋光譜。本書收集許多紅外及核磁共振光譜的縮照，故不習於此藝的讀者也能看到圖譜的實在樣子。

每章後面附有練習問題，解求這些問題需要應用到該章所提到的光譜數據。除主題索引外，有一化合物索引，這些化合物的特別數據在本書內引用到。

本書意欲對各種程度的有機化學家都有用處而寫。對非專攻光譜學的研究生及有機化學研究者來說，此書可能是一本頗具價值的參考書，對大部份光譜的解釋有所助益。對大學生而言，這本書可用做有機化合物鑑定法的補助教本，或是物理有機分析法的部份教材。

我欣然在此向評閱此書部份原稿的喬治亞理工學院的教授及學生致謝。同時向 Walter S. Fleming (計算許多核磁共振光譜)，Howard M. Deutsch 道謝。尤其是 William E. McGonigal 始終慷慨的協助，使原稿的撰寫工作得以容易進行。

關於本書內容的批評，尤其是關於誤印、忽略、或是不妥的地方，著者將樂於接受，以便必要時加以修正，使更適合於多方面的應用。

John R. Dyer

於喬治亞州大西洋城

譯者的話

近代有機化學的發展除了借助於電子論及量子論外，有賴於光譜分析法的進步。各種光譜儀在國內已經相當普遍。在大學裡修有機化學的學生，或是正從事於化學工作者，似應具有解釋簡單有機化合物光譜的知識。這本小冊子在美國、加拿大等的大學裡相當暢銷。原著寫得很簡潔，最大的特點是附有許多精選的圖譜。各種光譜分析法在應用上的相對重要性，在篇幅中有適當的比重。我深信原著已達到作者在自序中所期待的目的。

徹底理解一種外文闡述的技術知識，往往受到幾種因素的支配。其中包括語文能力及該一特別學科的基本學識等。我借助一點自己實際工作的經驗，用本國語文來譯述此書，希望能夠對部份有志於有機化學或應用化學的學生有所幫助。舊有的術語遵照教育部公佈科學名詞彙編，新的中文術語儘量採用含意適切簡明的譯語。原書第一章紫外分析法中，加成法則係以敘述的方法說明，恐對初學者有所不易接受的地方。我在附錄後加上比較重要的加成法則表，及幾個計算實例，並選擇幾個問題作示範性的解答。

我謹在此向國立中興大學化學系王閔、李魁文、故陳美禎同學的協助，及陳國成教授在編印上的指教致謝。

譯者

有機光譜分析

(Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds)

光譜學 (Spectroscopy) 是研究物質與光相互作用的一門科學。在化學分析中，光譜學被廣泛應用於有機化合物的鑑定和定量分析。本章將介紹有機化合物的吸收光譜分析，包括紫外-可見光吸收光譜和紅外光吸收光譜。我們將討論吸收光譜的產生原理、測量方法以及其在有機化學中的應用。

吸收光譜是物質吸收光能的結果。當一束光通過物質時，物質中的分子會吸收特定波長的光，導致光強度減弱。吸收光譜顯示了吸收強度與波長之間的關係。吸收光譜的特徵峰可以與已知化合物的吸收光譜進行比較，從而實現化合物的鑑定。此外，吸收光譜還可以用於定量分析，因為吸收強度與物質濃度成正比。

本章將分為兩部分。第一部分將介紹紫外-可見光吸收光譜，包括其測量原理、儀器組成以及應用。第二部分將介紹紅外光吸收光譜，包括其測量原理、儀器組成以及應用。我們將討論吸收光譜的產生原理、測量方法以及其在有機化學中的應用。

在紫外-可見光吸收光譜中，物質吸收光能的範圍通常在 200 nm 到 800 nm 之間。紫外光吸收光譜通常用於鑑定含有共軛系統的有機化合物，因為這些化合物在紫外光區域具有特徵吸收峰。可見光吸收光譜則用於鑑定含有發色基團的有機化合物。紅外光吸收光譜則用於鑑定含有特定官能團的有機化合物，因為這些官能團在紅外光區域具有特徵吸收峰。

有機光譜分析

目 錄

	頁數
作者序	vii
譯者的話	viii
第1章 緒論 (INTRODUCTION)	1
第2章 紫外光譜學 (ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY)	4
2-1 測定的方法 (<i>Mechanics of Measurement</i>)	4
2-2 電子的激發 (<i>Electronic Excitation</i>)	5
2-3 簡單的發色團 (<i>Simple Chromophoric Groups</i>)	8
2-4 共軛系 (<i>Conjugated Systems</i>)	11
2-5 伸延共軛系 (<i>Systems of Extended Conjugation</i>)	15
2-6 芳香族系 (<i>Aromatic System</i>)	17
2-7 立體化學 (<i>Stereochemistry</i>)	19
2-8 問題 (<i>Problems</i>)	20
參攷文獻選介 (<i>Selected References</i>)	21
第3章 紅外光譜學 (INFRARED SPECTROSCOPY)	22
3-1 分子振動 (<i>Molecular Vibration</i>)	22
3-2 測定的方法 (<i>Mechanics of Measurement</i>)	24
3-3 紅外光譜學的應用 (<i>Applications of Infrared Spectroscopy</i>)	29
3-4 一般官能基的吸收 (<i>Absorptions of Common Functional Groups</i>)	32
3-5 問題 (<i>Problems</i>)	53
參攷文獻選介 (<i>Selected References</i>)	57

第4章 核磁共振光譜學 (NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY)	58
4-1 核的磁性 (<i>Magnetic Properties of Nuclei</i>)	58
4-2 核的共振理論 (<i>Theory of Nuclear Resonance</i>)	60
4-3 化學位移 (<i>The Chemical Shift</i>)	62
4-4 自旋交互作用 (<i>Spin-Spin Interaction</i>)	66
4-5 化學交換 (<i>Chemical Exchange</i>)	69
4-6 測定方法 (<i>Mechanics of Measurement</i>)	71
4-7 遮蔽機構 (<i>Shielding Mechanisms</i>)	74
4-8 位移的關連：與碳結合的質子 (<i>Correlations: Hydrogen Bound to Carbon</i>)	83
4-9 位移的關連：與其他核結合的質子 (<i>Correlations: Hydrogen Bound to Other Nuclei</i>)	89
4-10 複合自旋交互作用 (<i>Complex Spin-Spin Interaction</i>)	97
4-11 阻礙旋轉 (<i>Hindered Rotation</i>)	113
4-12 立體化學 (<i>Stereochemistry</i>)	114
4-13 核磁雙關共振 (<i>Nuclear Magnetic Double Resonance</i>)	122
4-14 其他種核的共振 (<i>Resonance of Other Nuclei</i>)	123
4-15 問題 (<i>Problems</i>)	125
參攷文獻選介 (<i>Selected References</i>)	132
補充問題 (SUPPLEMENTAL PROBLEMS)	133
附錄 (APPENDIX)	137
化合物索引 (COMPOUND INDEX)	141
主題索引 (SUBJECT INDEX)	144
補充 (ADDENDUM)	148

第 1 章

緒 論 (Introduction)

光譜學(Spectroscopy)通常分爲放射(emission)和吸收(absorption)光譜學兩種。放射光譜是由某種光源，例如火焰或電弧的光譜分析而得的。此一現象主要地由於「原子」(atoms)受到熱或電的激發(excitation)而引起。在激發過程中所吸收的能量，會將電子由基底狀態(ground state)昇擢到高能量狀態。電子在這介穩狀態(metastable state)的生存期不長，因此他們會回到某些能量較低的受激狀態(excited state)或是回到基底狀態。原先所吸收的能量，以光的形式放出。在火焰中加熱某些元素的鹽類而得到的「螢光」(fluorescence)或顏色，是放射光譜的一般例子。在某些情況下，受激狀態有相當長的生存期，因此，即使已經停止刺激，光仍會繼續放射，這種現象叫「磷光」(phosphoresence)。

吸收光譜是將物質放置在光譜儀(spectrometer)與所研究波長領域內的電磁輻射能源之間所得到的光譜。光譜儀分析透射的能量與入射的能量比。在此高能量狀態的生存期也常是短暫的。在紅外光領域內，吸收的能量終究轉成熟，所以在測定光譜時，物質的溫度會上升。在紫外光領域內，吸收的能量主要地終以光的形式再放射出去；偶而，吸收的能量會引起光化學反應。

早期使用光譜儀時，須花很大的勞力分別地測定許多組頻率的透射能量強度。近二十年來，儀器方面大有改進，因此已有多種的記錄儀器。頻率可連續的自動改變，同時透射的能量也自動的分析出來；由此可得一代表透射或吸收的能量強度對頻率的記錄。這些儀器在三十分鐘或更短的時間內可記錄出一完整的光譜。

在紫外(ultraviolet)光和可視(visible)光範圍內，波長的單位通常用 $m\mu$ (毫微米)，即 10^{-7} cm (厘米)；在紅外光範圍內，通用的單位是 μ (微米， 10^{-6} cm) 和波數(wave number, cm^{-1})——即每厘米中波的數

2 有機光譜分析

目；當然有時還採用其他的單位。有機化學家最感興趣的波長範圍是 200—400 $m\mu$ (紫外光)，400—800 $m\mu$ (可視光) 及 2—16 μ (紅外光)。

在紫外、紅外和核磁共振(nuclear magnetic resonance)各波長範圍內，雖然能量的吸收機構各不相同，但基本的過程都是一限定能量的吸收。由低能階轉移至高能階所需的能量，與引起這種轉移的電磁輻射的頻率有關。吸收的能量 $E = h\nu$ ， $h = 6.624 \times 10^{-27}$ erg-sec (爾格-秒) 為普郎克常數； ν 是入射光的頻率 (單位是每秒週，cycles per second, cps)。光的頻率和波長間的關係為 $\nu = c/\lambda$ ， $c = 2.998 \times 10^{10}$ cm/sec 是在真空中的光速。在光譜上，還用到的一種單位就是波數： $K = 1/\lambda$ ；其中 K 為波數，單位為 cm^{-1} (cm 的倒數或 Kaysers)，而 λ 為波長，單位為 cm。以卡/莫耳為單位時，可利用能量與頻率、波長間之基本關係 $E = N h \nu = N h c / \lambda$ ， N 為亞佛加德羅常數， E 是所吸收的能量，單位為 erg (爾格)。以 ev (電子伏特) 表示的能量是 $ev = 8,066/\lambda$ ，其中波長 λ 的單位為 cm。 $1 ev = 23.060$ kcal/mole (仟卡/莫耳)；這些量的關係見圖 1-1。

在激發過程中，一個分子只吸收一不連續量的能量，因此，只吸收單一頻率的輻射。如果一物質的所有分子都這樣子，那麼我們可以看到一系列的吸收線 (absorption lines)，但是一群分子存在於許多不同的振動 (vibrational) 和轉動 (rotational) 狀態，而每一狀態和其他的狀態之間，僅相差一小量的能量。因此，一群分子在狹小的範圍內，吸收能量，而產生了吸收帶或吸收峯 (absorption band or peak)。

有機化學家基於實驗所得的數據與累積而成的無數的資料比較來解釋分子光譜；結果對某一個吸收，常能歸屬它是由於分子內某一特殊的原子團或原子排列而引起的。當有機化學家研究一未知化合物的結構時，他既可任意地使用現代所有的物理方法，亦可採用傳統的古典方法。目前，較適用的物理方法是各種光譜分析法。紫外及可視光的吸收主要是由於電子激發；故這種光譜只提供有限的分子結構的資料。紅外線領域的吸收是由於分子的某種振動而引起。其光譜通常甚為複雜，含有許多吸收帶，其中只有極少數吸收的解釋確實可靠。與此相反地，因化合物中核子自旋轉移 (spin transition) 而引起的核磁共振光譜，却能夠完全的解釋。這種光譜供給分子中所有質子的數目、性質與所處的環境等等資料。

ENERGY 能量

Calories/mole 卡/克分子

Electron volts 电子伏特

FREQUENCY 频率

Cycles per second 每秒週數

WAVELENGTH 波长

Centimeters 厘米

Microns (μ) 微米

Millimicrons ($m\mu$) 毫微米

Angstroms ($\text{\AA}$) 埃

WAVE NUMBER 波數

Centimeters⁻¹ 厘米⁻¹

RADIATION CLASSIFICATION 放射分類

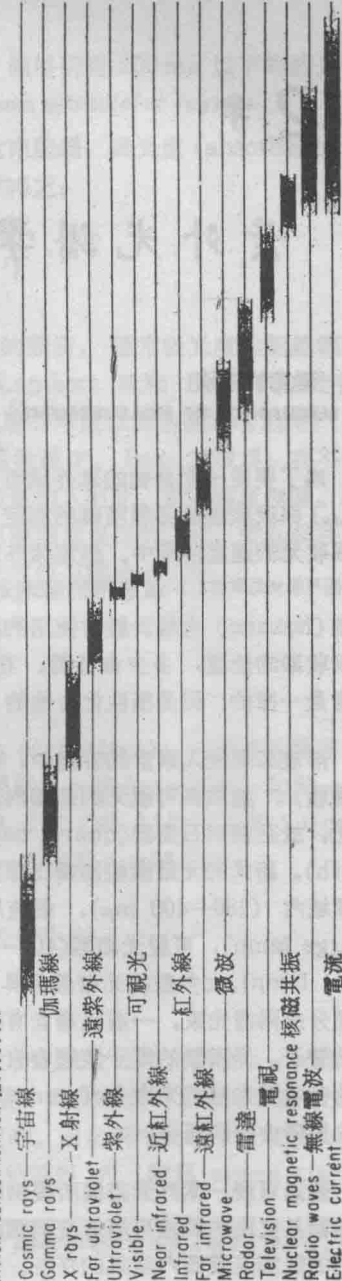


圖 1-1 電 磁 光 譜 (The electromagnetic spectrum.)

第 2 章

紫外光譜學 (Ultraviolet Spectroscopy)

2-1 測定的方法

(MECHANICS OF MEASUREMENT)

爲了要從一化合物的紫外或可視光譜得到有用的資料，最大吸收波長 ($\lambda_{\max}$) 與吸收強度必須精確的測定。化合物應溶於某些在研究範圍內本身不吸收光的適宜溶劑中。測定紫外光譜 (譯註：簡稱 UV，爲簡便起見，此通稱常含有包括可視光的意思。) 最通用的溶劑是 95% 的乙醇 (ethyl alcohol)，水和己烷 (hexane) 也屬於經常使用的溶媒。如果使用的溶劑不同，則一化合物吸收峯的位置，多少會移動。在乙醇和己烷中，非極性化合物的 $\lambda_{\max}$ 通常是一樣的；但是極性化合物的 $\lambda_{\max}$ 則常移動。

溶液必須裝入適當的容器中，後者必須對研究範圍內的光線透明 (即不吸收)。雖然在可視光的範圍內，普通玻璃可以適用，但因它會吸收紫外光，故必須用石英器 (quartz cell)。最常用的器管有 1.0 cm 長的管徑 (path)。新式的光譜儀能描繪出穿透強度或吸收光對波長的圖譜。在紫外光領域內 (180—400 $m\mu$)，最適用的光源是氫氣放電燈 (hydrogen-discharge lamp)，可視光範圍 (400—800 $m\mu$)，則用鎢絲燈 (tungsten-filament lamp)。大多數的光譜儀都具雙光束 (double-beam) 的裝置。原來的光源分成兩道光束，一道通過含有樣品溶液的管子，另一通過含有參照溶劑的管子。光譜儀的電子裝置會自行從樣品光束 (sample beam) 中，溶液的吸收減去參照光束 (reference beam) 中的溶劑吸收，如此，溶劑吸收的影響會達到極小。

普通可視—紫外光譜儀所提供的光譜，在 220—800 $m\mu$ 的範圍；好的儀器更佳。的裝備可將短波範圍延伸到 185 $m\mu$ ，在短波領域內的主要受到的限制是儀器內空氣的存在。氧氣約在 200 $m\mu$ 及更短波長處有強的吸收。通常用氦氣沖洗儀器可延長儀器的使用範圍，氮氣在 150 $m\mu$ 以下

有强的吸收。利用眞空光譜儀的技術，能够研究 $200 \text{ m}\mu$ 以下的波長，此一領域通常稱爲「眞空紫外區」(*Vacuum ultraviolet region*)。

大多數記錄式光譜儀以波長對吸收來記錄，吸光度 (absorbance) A 或光密度 (optical density) 可由下式得之：

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

其中 I_0 是入射光的強度， I 是透射光的強度，通常吸光度的記錄範圍是 $0-2.0$ 。吸收帶強度的計算需利用 Lambert 氏和 Beer 氏的定律。Lambert 定律以文字敘述爲：當溶液層的厚度以算術級數增加時，通過均勻中間物的透射光之強度，以幾何級數減少。Beer 定律爲：在不吸光的媒介物中，溶質的每一分子吸收相同量的入射光，而與濃度無關。Beer 定律並非在所有濃度範圍內均有效，只適用於很稀的溶液，就如同在光譜學上常見的情形，其誤差很小。這兩個定律可關連表示爲：

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

ϵ 是分子消光係數 (molar extinction coefficient)， c 是莫耳濃度， l 爲管徑的長度 (單位爲 cm)。實驗結果常以 ϵ 或 $\log \epsilon$ 表示。如果一物質分子量爲未知，則吸收強度可以表示爲 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (或 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$)，即在 1.0 cm 長的管中，該物質 1% 溶液的吸收。此一數值與 ϵ 之關係爲：

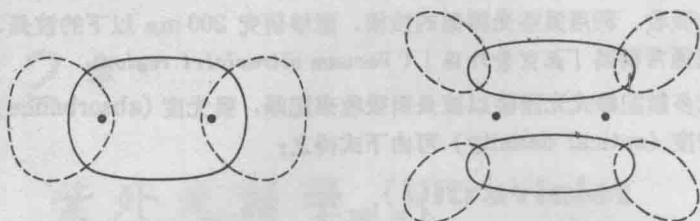
$$10 \epsilon = E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{mol. wt.}$$

2-2 電子的激發

(ELECTRONIC EXCITATION)

在可視光與紫外光領域內，有機化合物吸收光能，係將 σ 、 π 和 n 軌道的電子〔註〕，由基底狀態昇擢到受激態。此受激態可以分子軌道來描述，這些軌道在基底或是未受激狀態時是空的，通常稱爲反結合軌道 (*antibonding orbitals*)。與 σ 鍵有關的反結合軌道叫 σ^* (讀爲 sigma star) 軌

〔註〕：許多分子含有不直接涉及結合鍵的電子；此稱爲非結合電子或 n 電子，常在氧、硫、氮及鹵素的分子軌道裡。

圖 2-1 左, σ 及 σ^* 軌道; 右, π 及 π^* 軌道。

道; 與 π 鍵關連的叫 π^* (讀為 pai star) 軌道, 由於 n 電子不形成鍵, 因此它們沒有反結合軌道。 σ , σ^* , π 和 π^* 軌道的一般形式, 見圖 2-1。其中, 實線代表 σ 和 π 結合軌道, 虛線表 σ^* 和 π^* 反結合軌道, 點代表原子中心。若反結合軌道中有一電子存在, 則指示此一分子處於受激態。原子核間的電子密度比同原子單獨存在時, 由原子核至同樣距離處的電子密度小。在受激狀態的分子中, 某些電子 (不是全部) 會佔據反結合軌道, 如果不是處於低能階的結合軌道有充分的結合性以維持其安定性, 則會發生分解 (dissociation)。

在紫外和可視光範圍內的電子轉移 ($\rightarrow$) 包含下列四種形式: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 轉移所需的能量很高; 故知所有價層電子都用於形成化合物的單鍵時, 如飽和碳氫化合物, 在普通紫外範圍內無吸收情形出現。但環丙烷 (cyclopropane) 是一例外, 在 $190 \text{ m}\mu$ 處有 λ_{max} 。(乙烷, propane, 在 $135 \text{ m}\mu$ 處有 λ_{max} 。)

氧、氮、硫或鹵素原子, 均含有未結合電子 (nonbonding electrons), 含有此等元素的化合物, 由於有 $n \rightarrow \sigma^*$ 轉移, 因此顯示吸收。這些轉移比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 轉移所需的能量低。因此, 含有未結合電子的分子, 在普通紫外範圍, 常呈現吸收。 $n \rightarrow \sigma^*$ 轉移的例子有甲醇, $\lambda_{\text{max}}^{\text{vapor}} 183 \text{ m}\mu$, $\epsilon 150$ (譯註: $\lambda_{\text{max}}^{\text{vapor}}$ 表在氣態中的吸收數據); 三甲胺 (trimethylamine), $\lambda_{\text{max}}^{\text{vapor}} 227 \text{ m}\mu$, $\epsilon 900$; 氯甲烷 (methyl chloride), $\lambda_{\text{max}}^{\text{vapor}} 173 \text{ m}\mu$, $\epsilon \sim 100$ 和碘甲烷 (methyl iodide), $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}} 258 \text{ m}\mu$, $\epsilon 378$ 。由於胺 (amine) 基附加上帶正電的質子後, 沒有未結合電子, 因此在酸性水溶液中測定三甲胺時其光譜中沒有 $n \rightarrow \sigma^*$ 轉移的吸收。有機化合物, 不論它在 $210 \text{ m}\mu$ 以上有無特殊的光譜圖形, 一般都會顯示出吸收, 而在這範圍內, 波長愈短, 吸

收的強度愈增加。如果這分子含有氧、氮、硫或鹵素原子，則此一吸收是因為在 $200\text{ m}\mu$ 處有 $n \rightarrow \sigma^*$ 轉移；這種吸收通常稱為末端吸收 (end absorption)。

轉移至反結合 π^* 軌道，只與分子中的不飽和中心有關，這些轉移需要的能量較低，出現在長波長領域，一般正好在普通紫外光譜儀的範圍內。例如飽和醛 (aldehyde) 和酮 (ketone)，由於 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移，在 $285\text{ m}\mu$ 處顯示有弱的吸收；由於 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉移，在 $180\text{ m}\mu$ 處有強的吸收。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉移的能量介於中間，這種轉移的吸收常介於 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 轉移吸收之間。圖 2-2 表示這些轉移的電子激發能量間的關係。高能量轉移 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) 發生在短波長，低能量轉移 ($n \rightarrow \pi^*$) 則發生在長波長。

不同分子中同樣的官能基，不一定在完全相同的波長吸收。一特殊轉移的能量變化，決定一個官能基的吸收位置。不同分子內，同樣的官能基之轉移，因其結構環境不同，所需的能量也不一定相同。

一種特殊吸收的分子消光係數之大小，和此一特殊電子轉移的或然率 (probability) 成正比。轉移的可能性愈大則消光係數愈大。

吸收紫外或可視光的分子，其高能量狀態的正確電子結構，我們並不完全了解。某些呈現比基底狀態的結構具更大或更小的極性，有的為雙游離基 (biradicals)，其他的受激態結構亦屬可能。無論如何，電子轉移的結果使分子內的電子重新分配。羰基化合物 (carbonyl compounds)，例

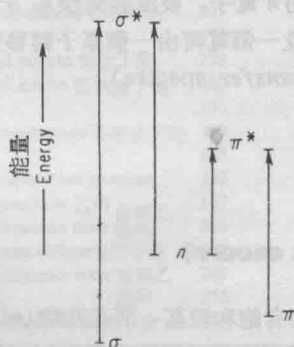


圖 2-2 電子激發能圖解 (不表示各能量大小的正確比例)

如醛和酮，受激狀態的結構，或許是被研究得最澈底的。在基底狀態，羰基 (>C=O) 的結構，趨向於極性形式 $\text{>C}^+-\text{O}^-$ ($\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}\cdots\overset{\delta-}{\text{O}}$)。測定涉及未結合電子 ($n\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\sigma^*$) 的吸收位置時，對於所用溶劑的極性是相當敏感的。如果該官能基在基底狀態比在受激狀態更具極性，則由於與極性溶劑間有氫鍵或靜電作用，基底狀態的未結合電子較為穩定（與受激態相對而言），溶劑的極性愈高，吸收愈向短波（高能量）移動。反過來說，如果該官能基在受激狀態較具極性，則受激狀態的未結合電子因為和極性溶劑之間的相互作用，而較為穩定（相對於基底狀態），溶劑的極性愈高，吸收愈向長波（低能量）移動。一般說來，極性溶劑會使 $n\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\sigma^*$ 向短波移動，而將 $\pi\rightarrow\pi^*$ 向長波移動。後者移動的大小不若前者大。

α, β -不飽和酮如 4-甲基戊烯-[3]-酮-[2] (4-methyl-3-penten-2-one [註: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$]) 在己烷中顯示 λ_{max} 230 $\text{m}\mu$, ϵ 12,600 和 λ_{max} 329 $\text{m}\mu$, ϵ 41 的吸收，在水中則 λ_{max} 243 $\text{m}\mu$, ϵ 10,000 和 λ_{max} 305 $\text{m}\mu$, ϵ 60。這些數據指出，在較極性的溶劑中，長波長的 $n\rightarrow\pi^*$ 吸收向較短波（高能量）處移動 24 $\text{m}\mu$ ，指示受激狀態比基底狀態的極性小。酮的 $n\rightarrow\pi^*$ 轉移的受激狀態似乎主要是具有 >C=O 及 $\text{>}\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{O}}$ ($\text{>}\overset{\delta-}{\text{C}}\cdots\overset{\delta+}{\text{O}}$) 的結構，而不具基底狀態時的 $\text{>C}^+-\text{O}^-$ 結構。

α, β -不飽和酮的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 轉移，溶劑極性的增加而觀察到向長波長（低能量）移動（如 4-甲基戊烯-[3]-酮-[2] 的吸收波長增加 13 $\text{m}\mu$ ），指示出在這轉移中，受激狀態比基底狀態更具極性。這一轉移的數據解釋為一個乙烯 (ethylenic) 的 π 電子，被激發到羰基 π^* 的軌道。分子內的效應，如上述的例子，涉及一個電荷由一個原子轉移至另一個原子，常稱為電荷轉移光譜 (charge-transfer spectra)。

2-3 簡單的發色團

(SIMPLE CHROMOPHORIC GROUPS)

飽和碳氫化合物與只含有飽和烷基、醇基和醚 (ether) 基的化合物，在 200—1000 $\text{m}\mu$ 領域內是透明的（即沒有吸收），在這波長範圍內做光

譜測定時，這些化合物可做為溶劑用。

一個不與其他官能基共軛(conjugation)的孤立官能基，如果它在紫外或可視光範圍內會顯示出特性的吸收，則稱為發色團(chromophore)。如果一系列的化合物具有同樣的官能基，而且沒有複雜的因素存在，則所有此等的化合物會在很相近的同一波長處吸收，並且也會有很近似的分子消光係數。因而，一個化合物的光譜可與文獻上已知化合物的數據互相關連時，很顯然的有助於決定分子中所存在的官能基。表2-1列出常見的獨立的發色團。

表 2-1 簡單發色團的特徵*

發色團 Chromophore	實 例 Example	吸收波長 $\lambda_{\max}$, m μ	分子消光係數 $\epsilon_{\max}$	溶 媒 Solvent
$\text{C}=\text{C}$	Ethylene 乙烯	171	15,530	Vapor 氣體
	1-Octene 1-辛烯	177	12,600	Heptane 庚烷
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2-Octyne 2-辛炔	178	10,000	Heptane 庚烷
		196	約 2,100	Heptane 庚烷
		223	160	Heptane 庚烷
$\text{C}=\text{O}$	Acetaldehyde 乙醛	160	20,000	Vapor 氣體
		180	10,000	Vapor 氣體
		290	17	Hexane 己烷
	Acetone 丙酮	166	16,000	Vapor 氣體
		189	900	Hexane 己烷
		279	15	Hexane 己烷
$-\text{CO}_2\text{H}$	Acetic acid 醋酸	208	32	Ethanol 乙醇
$-\text{COCl}$	Acetyl chloride 氯乙醯	220	100	Hexane 己烷
$-\text{CONH}_2$	Acetamide 乙醯胺	178	9,500	Hexane 己烷
		220	63	Water 水
$-\text{CO}_2\text{R}$	Ethyl acetate 醋酸乙酯	211	57	Ethanol 乙醇
$-\text{NO}_2$	Nitromethane 硝基甲烷	201	5,000	Methanol 甲醇
		274	17	Methanol 甲醇
$-\text{ONO}_2$	Butyl nitrate 硝酸丁酯	270	17	Ethanol 乙醇
$-\text{ONO}$	Butyl nitrite 亞硝酸丁酯	220	14,500	Hexane 己烷
		356	87	Hexane 己烷
$-\text{NO}$	Nitrosobutane 亞硝基丁烷	300	100	Ether 乙醚
		665	20	Ether 乙醚
$\text{C}-\text{N}$	neo-Pentylidene n-butylamine	235	100	Ethanol 乙醇
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Acetonitrile 乙腈	167	弱	Vapor 氣體
$-\text{N}_3$	Azidoacetic ester 疊氮乙酸酯	285	20	Ethanol 乙醇
$=\text{N}_2$	Diazomethane 重氮甲烷	約 410	3	Vapor 氣體
	Diazoacetic ester 重氮乙酸酯	249	10,050	Ethanol 乙醇
		378	16	Ethanol 乙醇
$-\text{N}=\text{N}-$	Azomethane 偶氮甲烷	338	4	Ethanol 乙醇

* 本書及此表中之數據大多係選自 "Organic Electronic Spectral Data" 第 I, II 及 IV 冊中 (參見本章後參攷書目中列有完全資料)